

28.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 18 NOV 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月18日
Date of Application:

出願番号 特願2003-421146
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-421146]

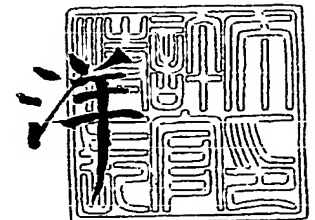
出願人 京セラ株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 0000333891
【提出日】 平成15年12月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 41/00
【発明者】
 【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場
 内
 中村 成信
 【氏名】
【特許出願人】
 【識別番号】 000006633
 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 【氏名又は名称】 京セラ株式会社
 【代表者】 西口 泰夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005337
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

複数の圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体と、該積層体の側面に設けられ、前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極とを具備してなる積層型圧電素子であって、前記内部電極が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも 1 種含む導電材からなり、また前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、上記外部電極との接続部近傍の内部電極導電材の銀比率が、積層体内部の内部電極導電材の銀比率よりも大きいことを特徴とする積層型圧電素子。

【請求項 2】

上記内部電極導電材中の銀の比率が、外部電極に近づくに従い次第に大きくなることを特徴とする請求項 1 記載の積層型圧電素子。

【請求項 3】

上記外部電極と内部電極がネック部を形成して拡散接合していることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の積層型圧電素子。

【請求項 4】

上記内部電極導電材中の銀比率が 8 5 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 5】

上記外部電極の圧電体側表層部にガラスリッチ層を設けたことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 6】

外部電極中のガラス成分が、実質的に外部電極の厚みの積層体表層側の 8 0 % 以下の範囲に存在していることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 7】

外部電極中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 8】

噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に収容された請求項 1 乃至 7 のうちいずれかに記載の積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする噴射装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層型圧電素子及び噴射装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層型圧電素子及びその製法並びに噴射装置に関し、例えば、圧電トランスや、自動車用燃料噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止用の駆動素子等に用いられる積層型圧電アクチュエータ等の積層型圧電素子及びその製法並びに噴射装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、積層型圧電素子としては、圧電体と内部電極を交互に積層した積層型圧電アクチュエータが知られている。積層型圧電アクチュエータには、同時焼成タイプと、圧電磁器と内部電極板を交互に積層したスタックタイプとの2種類に分類されており、低電圧化、製造コスト低減の面から考慮すると、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータが薄層化に対して有利であるために、その優位性を示しつつある。

【0003】

図6は、従来の積層型圧電アクチュエータを示すもので、この積層型圧電アクチュエータでは、圧電体51と内部電極52が交互に積層されて積層体53が形成され、その積層方向における両端面には不活性層55が積層されている。内部電極52は、その一方の端部が積層体53の側面に左右交互に露出しており、この内部電極52の端部が露出した積層体53の側面に、外部電極70が形成されている。内部電極52の他方の端部は絶縁体61により被覆され、外部電極70とは絶縁されている。

【0004】

また、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータは、圧電体の仮焼粉末と有機バインダーからなるセラミックグリーンシートに、銀-パラジウム粉末にバインダーを添加混合した内部電極ペーストを印刷したものを所定枚数積層して得られた積層成形体について、所定の温度で脱脂を行った後、焼成することによって、積層体を得ていた。

【特許文献1】実開昭60-99522号公報

【特許文献2】特開昭61-133715号公報

【特許文献3】実開平1-130568号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の積層型圧電アクチュエータでは、高電界、高圧力下で長期間連続駆動させた場合、外部電極と内部電極の接続部で接点不良を起こし、一部の圧電体に電圧が供給されなくなり、駆動時に変位特性が変化するという問題があった。

【0006】

即ち、近年においては、小型の積層型圧電アクチュエータで大きな圧力下において大きな変位量を確保するため、より高い電界を印加し、長期間連続駆動させることが行われているが、導電性ペーストを単に積層体の側面に塗布し、焼き付けただけでは、外部電極と内部電極との接合が十分に行われず、高電界で連続駆動させた場合に、外部電極が積層体側面および内部電極端部から剥離してしまい、接点不良が生じ、変位特性が低下してしまうといった問題が生じる可能性があった。

【0007】

また、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータは、圧電体の仮焼粉末と有機バインダーからなるセラミックグリーンシートに、銀-パラジウム粉末にバインダーを添加混合した内部電極ペーストを印刷したものを所定枚数積層して得られた積層成形体について、所定の温度で脱脂を行った後、焼成することによって、積層体を得ていた。

【0008】

従来の圧電体は、焼成温度として1200～1300℃の温度が必要であったため、高

価なパラジウムの比率の高い銀-パラジウムが内部電極として用いられていた。しかしながら、最近では低温焼成化の技術が進み、1100℃程度の温度で焼成可能な圧電体が開発されてきたが、この場合でも内部電極の融点を考慮すると、銀比率70重量%、パラジウム比率30重量%の銀-パラジウムが必要であった。結果として、コストが高いパラジウムを30重量%も含むため、製品のコストが高くなるといった問題があった。

【0009】

本発明は、高電界、高圧力下で長期間連続駆動させた場合でも、外部電極と内部電極とが断線することがなく、耐久性に優れた安価な積層型圧電素子並びに噴射装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の積層型圧電素子では、複数の圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体と、該積層体の側面に設けられ、前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極とを具備してなる積層型圧電素子であって、前記内部電極が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも1種含む導電材からなり、また前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、外部電極との接続部近傍の内部電極導電材の銀比率が、積層体内部の内部電極導電材の銀比率に比べ、大きいことを特徴とする。

【0011】

また、本発明の積層型圧電素子では、外部電極に近づくに従い、内部電極導電材中の銀の比率が次第に大きくなることを特徴とする。

【0012】

また、本発明の積層型圧電素子では、外部電極と内部電極がネック部を形成して拡散接合していることを特徴とする。

【0013】

また、本発明の積層型圧電素子では、内部電極導電材中の銀比率が85重量%以上であることを特徴とする。

【0014】

また、本発明の積層型圧電素子では、外部電極の圧電体側表層部にガラスリッチ層を設けたことを特徴とする。

【0015】

また、本発明の積層型圧電素子では、外部電極中のガラス成分が実質的に外部電極の厚みの積層体表層側の80%以下に存在していることを特徴とする。

【0016】

また、本発明の積層型圧電素子では、外部電極中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことを特徴とする。

【0017】

また、本発明の噴射装置では、噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に収容された積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

このように、本発明の積層型圧電素子によれば、複数の圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体と、該積層体の側面に設けられ、前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極とを具備してなる積層型圧電素子であって、前記内部電極が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも1種含む導電材からなり、また前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、外部電極との接続部近傍の内部電極導電材の銀比率が、積層体内部の内部電極導電材の銀比率に比べ、大きくすることにより、内部電極の導電材と外部電極の導電材との接続が、確実強固なものとなり、高電界で連続駆動させた場合においても外部電極と内部電極の接続部が剥離したりするといった問題が生じるのを防ぐことができる。

【0019】

即ち、銀を主成分とする外部電極導電材との接合を強固なものとするために、外部電極との接続部近傍で、内部電極導電材の銀比率を積層体内部の銀比率よりも大きくすることにより、外部電極導電材の主成分である銀と、内部電極導電材中の銀の濃度を近くすることができ、銀の相互拡散により、外部電極と内部電極の接合が確実なものとなる。

【0020】

つまり、外部電極との接続部近傍の内部電極を構成する導電材中の銀の濃度と外部電極中の銀の濃度がほぼ等しくなるため、前記外部電極を前記積層体に焼き付ける際に、前記外部電極中の銀と前記内部電極中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極と前記外部電極の強固な接合が可能になり、高電界、高圧力下で長時間連続駆動させる場合においても、前記外部電極と前記内部電極を断線することなく、優れた耐久性を有することができる。

【0021】

さらに、外部電極に近づくに従い、内部電極導電材中の銀の比率を次第に大きくすることにより、連続的に銀の濃度勾配が形成されるため、安定的な内部電極および内部電極と外部電極の接合を確立することができる。

【0022】

さらに、外部電極と内部電極がネック部を形成して拡散接合しているため、大電流を流して高速に駆動させる場合においても、前記内部電極と前記外部電極との接点部のスパークや断線などを防ぐことができる。

【0023】

さらに、内部電極導電材中の銀比率を85重量%以上とすることにより、内部電極中の銀の濃度を高くすることができ、銀の拡散接合による外部電極との接続を確実なものにすることができる。なお、内部電極導電材中の銀比率とは、内部電極の銀比率が変化しない積層体内部での銀比率を指す。

【0024】

さらに、外部電極の圧電体側表層部にガラスリッチ層を設けることにより、前記外部電極中のガラス成分を前記圧電体との接合界面に多く存在させることを可能にするため、前記外部電極と積層体との接合強度を向上することができる。

【0025】

さらに、外部電極中のガラス成分が実質的に外部電極の厚みの積層体表層側の80%以下に存在しているため、外部電極の大気側表層部には実質的に銀を主成分とする導電材しか存在せず、リード線を前記外部電極に半田にて接続固定する際においても、半田濡れ性の良好な外部電極表面を提供することができる。

【0026】

さらに、外部電極中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことにより、外部電極と圧電体との接合を強固なものとするすることができる。

【0027】

また、噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に収容された上記積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備する噴射装置は、前記積層型圧電素子の外部電極と内部電極との断線を抑制できるため、高電界下においても、耐久性を大幅に向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

図1は本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータの実施例を示すもので、(a)は斜視図、(b)は側面図である。

【0029】

本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータは、図1に示すように、複数の圧電体1と複数の内部電極2とを交互に積層してなる四角柱状の積層体10の側面において、内部電極2の端部を一層おきに絶縁体3で被覆し、絶縁体3で被覆していない内

部電極 2 の端部に、銀を主成分とする導電材とガラスからなる外部電極 4 を接合し、各外部電極 4 にリード線 6 を接続固定して構成されている。

【0030】

圧電体 1 の間には内部電極 2 が配されているが、この内部電極 2 は銀-パラジウム等の金属材料で形成されており、各圧電体 1 に所定の電圧を印加し、圧電体 1 に逆圧電効果による変位を起こさせる作用を有している。

【0031】

これに対して、不活性層 9 は内部電極 2 が配されていない複数の圧電体 1 の層であるため、電圧を印加しても変位を起こさない。

【0032】

また、積層体 10 の対向する側面には外部電極 4 が接合されており、この外部電極 4 には、積層されている内部電極 2 が一層おきに電気的に接続されているため、接続されている各内部電極 2 に圧電体 1 を逆圧電効果により変位させるに必要な電圧を共通に供給することができる。

【0033】

さらに、外部電極 4 にはリード線 6 が半田等により接続固定されているため、外部電極 4 を外部の電圧供給部に接続することができる。

【0034】

そして本発明の積層型圧電アクチュエータでは、内部電極 2 が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも 1 種を含む導電材からなり、また、外部電極 4 が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、外部電極 4 との接続部近傍の内部電極 2 中の導電材の銀比率が、積層体 10 内部の内部電極 2 中の導電材の銀比率よりも大きくなっている。これは、外部電極 4 との接続部近傍の内部電極 2 の導電材中の銀比率を積層体 10 内部の内部電極 2 の導電材中の銀比率よりも大きくすることにより、外部電極 4 導電材の主成分である銀と、内部電極 2 導電材中の銀の濃度を近くすることができるため、銀の相互拡散により、外部電極 4 と内部電極 2 の接合が確実なものとなる。

【0035】

つまり、外部電極 4 との接続部近傍の内部電極 2 を構成する導電材中の銀の濃度と外部電極 4 中の銀の濃度がほぼ等しくなるため、前記外部電極 4 を前記積層体 10 に焼き付ける際に、前記外部電極 4 中の銀と前記内部電極 2 中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極 2 と前記外部電極 4 の強固な接合が可能になり、高電界、高圧力下で長時間連続駆動させる場合においても、前記外部電極 4 と前記内部電極 2 を断線することなく、優れた耐久性を有することができる。

【0036】

さらに、内部電極 2 導電材中の銀比率が、外部電極 4 に近づくに従い、次第に大きくなっていることが望ましい。このことにより内部電極 2 導電材において、連続的に銀の濃度勾配が形成されるため、安定的な内部電極 2 および内部電極 2 と外部電極 4 の接合を確立することができる。

【0037】

さらに、外部電極 4 と内部電極 2 がネック部 4b を介して拡散接合していることが望ましい。このことにより、アクチュエータに大電流を流して高速で駆動させる場合においても、内部電極 2 と外部電極 4 の接合部分に大電流に耐えうるネック部 4b が形成されているため、該接点部でのスパークや断線を防ぐことができる。また、該ネック部を介して内部電極 2 と外部電極 4 とが拡散接合をしているため、内部電極 2 と外部電極 4 との接合部で明確な組成境界がなく、信頼性の高い接合部を形成することができる。なお、前記ネック部 4b とは内部電極 2 の導電材と外部電極 4 の導電材が相互拡散して形成された部分のことをいう。

【0038】

さらに、内部電極 2 導電材中の銀比率を 85 重量%以上とすることにより、内部電極 2 中の銀の濃度を高くすることができ、銀の拡散接合による外部電極 4 との接続を確実なものとする。

のにすることができる。また、内部電極 2 の導電材中の銀比率を 85 重量%以上とすることにより、高価なパラジウムや白金などの使用量を抑制できるため、安価な積層型圧電素子を製造することが可能になる。一方、内部電極 2 の導電材中の銀比率が 85 重量%未満の場合においては、必然的に高価なパラジウムや白金の使用量が増大するため、安価な積層型圧電素子を製造することができなくなり、また、内部電極 2 の導電材中の銀の濃度が低くなるため、外部電極 4 との接合が不確かなものになってしまう。なお、内部電極 2 導電材中の銀比率とは、内部電極 2 導電材中の銀比率が変化しない積層体 10 内部で外部電極 4 との接合部から 1 mm 以上離れたところでの銀比率を指す。

【0039】

さらに、外部電極 4 の圧電体 1 側表層部にガラスリッチ層を設けることが望ましい。このように、外部電極 4 中のガラス成分を圧電体 1 との接合界面に多く存在させることにより、外部電極 4 と積層体 10 側面との接合強度を向上させることができる。

【0040】

さらに、外部電極 4 中のガラス成分が実質的に外部電極 4 厚みの積層体 10 表層側の 80% 以下に存在していることが望ましい。これにより、積層体 10 との接合を担うガラス成分が圧電体 1 側の表層部に存在するため、外部電極 4 と積層体 10 との強い接合が可能となり、一方で、外部電極 4 の大気側表層部には実質的に銀を主成分とする導電材しか存在せず、リード線等を前記外部電極 4 に半田にて接続固定する際においても、半田濡れ性の良好な外部電極 4 表面を提供することができる。

【0041】

さらに、外部電極 4 中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことが望ましい。即ち、外部電極 4 中のガラス成分に圧電体 1 との接合強度が高い酸化鉛若しくは酸化ビスマスを含有することにより、外部電極 4 と圧電体との接合を強固なものとすることができる。一方で、外部電極 4 中のガラス成分に酸化鉛若しくは酸化ビスマスを含有しない場合においては、駆動時に外部電極 4 が積層体 10 側面から剥離するといった問題が生じる可能性がある。

【0042】

さらに、図 4 は、本発明の積層型圧電素子からなる噴射装置を示すもので、噴射孔 33 を有する収納容器 31 と、この収納容器 31 に収容された圧電アクチュエータ 43 と、この圧電アクチュエータの駆動により噴射孔 33 から液体を噴出させるバルブ 35 を有している。

【0043】

噴射孔 33 には燃料通路 37 が連通可能に設けられ、この燃料通路 37 は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路 37 に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、バルブ 35 が噴射孔 33 を開放すると、燃料通路 37 に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

【0044】

また、バルブ 35 の上端部は直径が大きくなっており、収納容器 31 に形成されたシリンダ 39 と摺動可能なピストン 41 となっている。

【0045】

このような噴射装置では、圧電アクチュエータ 43 が電圧を印加されて伸長すると、ピストン 41 が押圧され、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ 43 が収縮し、皿バネ 45 がピストン 41 を押し返し、噴射孔 33 が燃料通路 37 と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

【0046】

圧電体 1 は、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛 $Pb(Zr, Ti)O_3$ (以下 PZT と略す)、或いはチタン酸バリウム $BaTiO_3$ を主成分とする圧電セラミックス材料等で形成されている。この圧電セラミックスは、その圧電特性を示す圧電歪み定数 d_{33} が高いものが望ましい。

【0047】

また、圧電体1の厚み、つまり内部電極2間の距離は $50 \sim 250 \mu\text{m}$ が望ましい。これにより、積層型圧電アクチュエータは電圧を印加してより大きな変位量を得るために積層数を増加しても、積層型圧電アクチュエータの小型化、低背化ができるとともに、圧電体1の絶縁破壊を防止できる。

【0048】

また、コスト面から、内部電極2として低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いることが望ましいが、このためには、 980°C 以下程度で焼成可能な圧電体1を用いることが望ましく、この圧電体1を構成する材料は、 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を $10 \sim 20\text{mol}\%$ 含有させたものが好ましい。即ち、銀-パラジウム合金の状態図から、パラジウムが5重量%の銀-パラジウム合金を用いる際には、 980°C 以下の温度で焼成可能な圧電体1としては、例えば、 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を $10 \sim 20\text{mol}\%$ 含有させたものを用いることができる。

【0049】

ここで、パラジウム5重量%の銀-パラジウム合金を内部電極2として用いた場合において、 1100°C の温度で焼成してしまうと、焼成温度が内部電極2構成する導電材（銀-パラジウム合金）の融点を超えてしまい、内部電極2の導電材が凝集してしまい、デラミネーションが発生するといった問題が生じてしまう。即ち、内部電極2の導電材に低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いるためには、圧電体1の焼成温度を 980°C 以下程度に下げる必要がある。

【0050】

外部電極4は銀を主成分とする導電材80～99.5重量%と、酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも1種を含むガラス成分0.5～13重量%からなり、該ガラス成分は実質的に外部電極4厚みの積層体10表層側の80%以下にしか存在していない。また、前述の外部電極4は、積層体10の側面に露出した内部電極2の端部とは内部電極2中の導電材と外部電極4中の導電材が拡散接合しており、積層体10の圧電体1の側面とは主に外部電極4中のガラス成分を介して接合している。

【0051】

さらに、積層体10の側面に一層おきに深さ $30 \sim 500 \mu\text{m}$ 、積層方向の幅 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ の溝が形成されており、この溝内にガラス、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコンゴム等が充填されて絶縁体3が形成されている。この絶縁体3は、積層体10との接合を強固とするために、積層体10の変位に対して追従する弾性率が低い材料、特にシリコンゴム等からなることが好適である。

【0052】

次に、本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータの製法を説明する。

【0053】

本発明の積層型圧電アクチュエータは、先ず、PZT等の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラール系等の有機高分子から成るバインダーと、DBP（フタル酸ジオチル）、DOP（フタル酸ジブチル）等の可塑剤とを混合してスラリーを作製し、該スラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のテープ成形法により圧電体1となるセラミックグリーンシートを作製する。

【0054】

次に、銀-パラジウム粉末にバインダー、可塑剤等、及び必要に応じて前記圧電セラミックスの仮焼粉末等を添加混合して、内部電極2をなす導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって $1 \sim 40 \mu\text{m}$ の厚みに印刷する。

【0055】

そして、上面に導電性ペーストが印刷されたグリーンシートを複数枚積層し、この積層体について所定の温度で脱バインダーを行った後、900～1200℃で焼成することによって積層体10を作製する。

【0056】

ここで、コスト面から、内部電極2を形成する銀-パラジウム合金としては、低パラジウム比率のものが望ましく、特に、パラジウム比率が10重量%以下のものがより好ましい。このためには、圧電体1が980℃以下で焼成できる材料であることが望ましく、例えば、 $PbZrO_3-PbTiO_3$ を主成分とし、副成分として $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 及び $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ を10～20mol%含有させた材料を圧電体1に用いればよい。また、内部電極を構成する銀-パラジウムは、銀とパラジウムの合金粉末を用いても、銀粉末とパラジウム粉末の混合物を用いても良い。なお、銀粉末とパラジウム粉末の混合物を用いた場合においても、焼成時に銀-パラジウムの合金が形成される。

【0057】

また、内部電極2を形成するための導電性ペーストに添加する圧電材（圧電セラミックスの仮焼粉末）の比率は、内部電極2と圧電体1の接合強度を強固なものにし、また、内部電極2の抵抗値を十分低くするので、焼成後の内部電極2中に導電材が75～93重量%、残部の圧電材が7～25重量%含まれることが望ましい。

【0058】

尚、積層体10は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体1と複数の内部電極2とを交互に積層してなる積層体10を作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。

【0059】

その後、図3(a)に示すように、ダイシング装置等により積層体10の側面に一層おきに凹溝を形成する。

【0060】

次に、外部電極4の形成方法を説明する。まず、粒径0.1～10μmの銀粉末を87～99.5重量%と、残部が粒径0.1～10μmで酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも1種以上を含むガラス粉末0.5～13重量%からなる混合物に、バインダーを加えて下層用銀ガラスペーストを作製する。さらに、粒径0.1～10μmの銀粉末にバインダーを加えて上層用銀ペーストを作製する。

【0061】

そして、離型処理したフィルム上に、5～40μmの厚みで下層用銀ガラスペースト21aをスクリーン印刷し、乾燥後、その上に5～40μmの厚みで上層用銀ペースト21bをスクリーン印刷する。さらに乾燥後、離型フィルムよりペーストシート21を剥離し、このペーストシート21を図3(b)に示すように、溝が形成された積層体10の外部電極4形成面に下層用銀ガラスペーストが積層体10側になるように転写し、下層用銀ガラスペーストに含まれるガラス成分の軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点以下の温度で焼き付けを行うことにより、図3(c)に示すようにネック部4bを形成した外部電極4を形成することができる。

【0062】

なお、内部電極2導電材中の銀比率を、有効的に外部電極4に近づくに従い次第に大きくするためには、外部電極4の焼き付けパターンを式1に示す温度の指数関数Yで表した場合において、Yを時間（単位分）で積分した値が1000以上、望ましくは1800～4000であることが望ましい。

【0063】

$$(式1) \quad Y = \exp((T + 273) / 273) \quad [Tの単位は℃]$$

このように、Yを時間（分）で積分した値を1800～4000にすることにより、有効的に内部電極2導電材中の銀比率を、外部電極4に近づくにつれ次第に大きくし、また、外部電極4と内部電極2との接合部にネック部4bを形成し、さらに、外部電極4の積

層体 10 表層側にガラスリッチ層を形成することができる。

【0064】

このようにガラス成分を含む下層用銀ガラスペーストとガラス成分を含まない上層用銀ペーストからなるペーストシート 21 を下層用銀ガラスペーストが積層体 10 側になるように焼き付けを行うことにより、外部電極 4 の積層体 10 表層側にガラスリッチ層を設けることができる。また、前述のペーストシート 21 を形成する下層用銀ガラスペーストと上層用銀ペーストの厚みを制御することにより、外部電極 4 中のガラス成分を実質的に外部電極 4 厚みの積層体 10 表層側の 80% 以下に存在させることができる。さらに、前記焼き付けによりネック部 4b が形成され、ネック部 4b では、内部電極 2 の銀-パラジウム合金と外部電極 4 の銀が相互拡散するので、内部電極 2 から拡散したパラジウムは一般的な分析手法（例えば、EPMA、EDS 等）で検出できる。

【0065】

なお、外部電極 4 の形成方法は、上述の方法に限定されるものではなく、直接積層体 10 側面の外部電極 4 形成面に印刷しても構わない。さらに、上述の方法では、1 回の焼き付けで外部電極 4 を形成したが、下層用銀ガラスペーストを転写若しくは印刷した後、焼き付けを行い、その後、上層用銀ペーストを転写若しくは印刷した後、焼き付けを行って、即ち 2 回の焼き付けで外部電極 4 を形成しても良い。

【0066】

また、外部電極 4 の厚みは、圧電体 1 の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータ本体である積層体の伸縮に追従するためにも、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

【0067】

下層用銀ガラスペースト中の銀粉末を 80～99.5 重量%、残部のガラス粉末を 0.5～1.3 重量%としたのは、銀粉末が 80 重量%より少ない場合には、外部電極 4 の比抵抗が大きくなってしまい、大電流を流して高速で駆動させる場合において、該外部電極 4 で局所発熱を起こす可能性があり、一方で、銀粉末が 99.5 重量%よりも多い場合には、相対的にガラス成分が少なくなり、外部電極 4 と積層体 10 との接合強度が弱くなってしまい、駆動中に外部電極 4 が積層体 10 から剥離してしまうといった問題が生じる可能性がある。

【0068】

また、上層用銀ペーストにはガラス成分は含まれていない。これは、リード線 6 を半田により外部電極 4 に接続固定する場合において、ガラス成分が外部電極 4 の大気側表層部分に存在していると、著しく半田の濡れ性が低下し、リード線 6 の外部電極 4 への接合強度が低下し、駆動中に該リード線 6 が外れてしまう恐れがあるからである。

【0069】

また、下層用銀ガラスペーストのガラス成分に、酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも 1 種を含有させることにより、積層体 10 との接合強度を向上させることができる。

【0070】

次に、外部電極 4 を形成した積層体 10 をシリコンゴム溶液に浸漬し、前記シリコンゴム溶液を真空脱気することにより、積層体 10 の溝内部にシリコンゴムからなる絶縁層 3 を充填し、その後シリコンゴム溶液から積層体 10 を引き上げ、積層体 10 の側面にシリコンゴムをコーティングする。その後、溝内部に充填、及び積層体 10 側面にコーティングした前記シリコンゴムを硬化させる。

【0071】

その後、外部電極 4 にリード線 6 を半田等で接続することにより本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータが完成する。

【0072】

そして、リード線 6 を介して一对の外部電極 4 に $0.1\sim 3\text{ kV/mm}$ の直流電圧を印加し、積層体 10 を分極処理することによって、製品としての積層型圧電アクチュエータが完成し、リード線 6 を外部の電圧供給部に接続し、リード線 6 及び外部電極 4 を介して

内部電極 2 に電圧を印加させれば、各圧電体 1 は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。

【実施例】

【0073】

本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

【0074】

先ず、PZT を主成分とする圧電セラミックスの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み $150\ \mu\text{m}$ の圧電体 1 になるセラミックグリーンシートを作製した。

【0075】

このグリーンシートの片面に、内部電極 2 導電材中の銀重量比率が 85～95 重量% になるようにパラジウムを混合させた銀-パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストをスクリーン印刷法により $3\ \mu\text{m}$ 厚みで形成し、前記セラミックグリーンシートを 300 枚積層し、 $980\sim 1100^\circ\text{C}$ で焼成して図 1 の積層体 10 を得た。

【0076】

次に、図 3 (a) に示すように、ダイシング装置により積層体 10 側面の内部電極 2 の端部に一層おきに深さ $50\ \mu\text{m}$ 、幅 $50\ \mu\text{m}$ の溝を形成した。

【0077】

次に、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の銀粉末を 80～99.5 重量% に、酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも 1 種を含む平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ のガラス粉末を混合させ、さらに、バインダーを添加して、下層用銀ガラスペーストを作製した。同様に、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の銀粉末にバインダーを添加して上層用銀ガラスペーストを作製した。

【0078】

次に、離型フィルム上に下層用銀ガラスペーストをスクリーン印刷により $5\sim 40\ \mu\text{m}$ の厚みで印刷を行い、乾燥後、その上に上層用銀ガラスペーストをスクリーン印刷により $5\sim 40\ \mu\text{m}$ の厚みで印刷を行った。前記ペーストを乾燥した後、離型フィルムより剥がして、ペーストシートを得た。その後、前記ペーストシートを積層体 10 側面の対向する一方の側面に下層用銀ガラスペーストが積層体 10 表層側になるよう転写紙、 800°C で 30 分焼き付けを行い、外部電極 4 を形成した。なお、このときの、式 1 の Y を時間 (分) で積分した値は、3240 であった。

【0079】

内部電極 2 を図 2 (b) に示す線 X に沿って EPMa により元素の定量分析を行ったところ、外部電極 4 への接続部 $50\ \mu\text{m}$ 手前から外部電極 4 への接続部に向けて、図 5 に示すように内部電極 2 導電材中の銀比率が徐々に増加していた。

【0080】

また、内部電極 2 と外部電極 4 の接合部には、内部電極 2 中の銀-パラジウム合金と外部電極 4 中の銀が互いに拡散したネック部 4b が形成されており、このネック部 4b を EPMa により分析を行ったところ、内部電極 2 からパラジウムが拡散していることが確認された。

【0081】

また、外部電極 4 の圧電体側表層部にはガラス成分が偏在したガラスリッチ層が形成されていた。さらに、外部電極 4 に含まれるガラス成分は実質的に積層体 10 表層側の 60% 以下に存在していた。

【0082】

その後、外部電極にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極にリード線を介して $3\ \text{kV/mm}$ の直流電界を 15 分間印加して分極処理を行い、図 1 に示すような積層型圧電アクチュエータを作製した。

【0083】

(実施例 1)

外部電極 4 を形成する導電性ペーストの種類及びその焼付け温度を変化させた以外は、上記の製法を用いて数種の積層型圧電アクチュエータを作製した。得られた積層型圧電アクチュエータに対して、内部電極 2 導電材の外部電極 4 との接続部近傍での銀比率の、積層体 10 内部での銀比率に対する比を調べた。(表 1) 上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185 V の直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に $49\ \mu\text{m}$ の変位が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータを室温で $0 \sim +185\ \text{V}$ の交流電界を $150\ \text{Hz}$ の周波数で印加して 2×10^8 サイクルまで駆動試験を行った。結果は表 1 に示す通りである。

【表 1】

試料番号	内部電極導電材中の銀比率		銀比率の比	評価結果
	積層体内部	外部電極接続部近傍	(外部電極接続部近傍/積層体内部)	(2×10^8 サイクル後)
1	95	98	1.03	異常なし
2	85	95	1.12	異常なし
*3	95	95	1.00	変位量の低下

*を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである

【0084】

この表 1 から、比較例である試料番号 3 は、内部電極 2 導電材の外部電極 4 との接続部近傍での銀比率の、積層体 10 内部での銀比率に対する比が 1 より大きくないために、即ち、外部電極 4 との接続部近傍での内部電極 2 導電材中の銀比率が、積層体 10 内部での内部電極 2 導電材中の銀比率に比べて大きくないために、内部電極 2 と外部電極 4 との接点部分の接合強度が弱いために、駆動中に一部の内部電極 2 と外部電極 4 の接点部分が剥離し、一部の圧電体 1 に電圧が供給されなくなり、変特性が低下してしまっている。

【0085】

これに対して、本発明の実施例である試料番号 1 及び 2 は、外部電極 4 との接続部近傍での内部電極 2 導電材中の銀比率が、積層体 10 内部での内部電極 2 導電材中の銀比率に比べて大きいため、内部電極 2 と外部電極 4 との接合強度が高く、 2×10^8 サイクル後も $49\ \mu\text{m}$ の変位量が得られ、また、 2×10^8 サイクル後外部電極 4 にスパークや断線等の異常が生じることなく、積層型圧電アクチュエータとして優れた耐久性を有した。

【0086】

(実施例 2)

外部電極 4 を形成する導電性ペーストの種類及びその焼付け温度を変化させて、さらに数種の積層型圧電アクチュエータを作製した。試料番号 6 は外部電極 4 の積層体 10 表層部にガラスリッチ層がないもの、試料番号 7 は外部電極 4 の厚みの積層体表層側の 95% までガラス成分が存在しているものである。得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185 V の直流電圧を印加したところ、すべての試料において積層方向に $49\ \mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータに対して、室温で $0 \sim +185\ \text{V}$ の交流電界を $150\ \text{Hz}$ の周波数で印加して 5×10^8 サイクルまで駆動試験を行った。結果は表 2 に示す通りである。

【表 2】

試料番号	ガラスリッチ層	ガラス成分の分布	評価結果
			(5×10^8 サイクル後)
4	あり	60%以下	異常なし
5	あり	80%以下	異常なし
*6	なし	60%以下	変位量の低下
*7	あり	95%以下	リード線脱落

【0087】

この表 2 から、試料番号 6 は、外部電極 4 の積層体 1 0 表層部にガラスリッチ層が存在しないために、外部電極 4 の積層体 1 0 に対する接合強度が弱く、駆動中に外部電極 4 が積層体 1 0 から剥離してしまい、一部の圧電体 1 に電圧が供給されなくなり、変位特性が低下してしまっている。また、試料番号 7 は、外部電極 4 厚みの積層体 1 0 表層側の 9 5 % までガラス成分が存在しているため、リード線 6 を接続固定している半田の外部電極 4 に対する接合強度が弱く、駆動中にリード線 6 が脱落してしまっている。

【0088】

これに対して、試料番号 4 及び 5 では、 5×10^8 サイクル後も $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られ、内部電極 2 と外部電極 4 との接点部の断線等の異常は生じなかった。

【産業上の利用可能性】**【0089】**

本発明の積層型圧電素子は、圧電トランスに利用できる。また、本発明の積層型圧電素子は、自動車用燃料噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止用の駆動素子等に用いられる積層型圧電アクチュエータに利用できる。さらに、本発明の積層型圧電素子を用いることにより、自動車用燃料やインクジェットプリンタのインク等の噴射装置に利用できる。

【図面の簡単な説明】**【0090】**

【図 1】 本発明の積層型圧電素子を示すもので、(a) は斜視図、(b) は側面図である。

【図 2】 (a) 及び (b) は図 1 (b) の部分拡大図である。

【図 3】 (a) ~ (c) は本発明の積層型圧電素子の製法を説明するための説明図である。

【図 4】 本発明の噴射装置を示す側面図である。

【図 5】 本発明の実施例における内部電極導電材中の銀比率を示すグラフである。

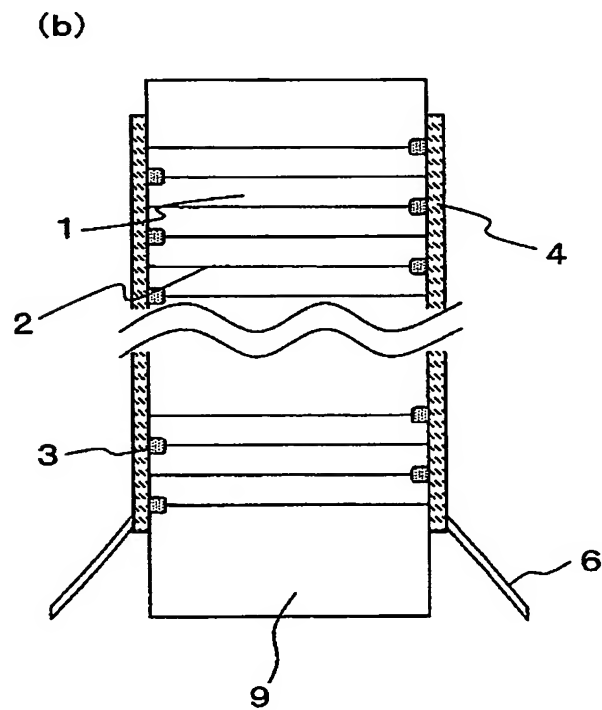
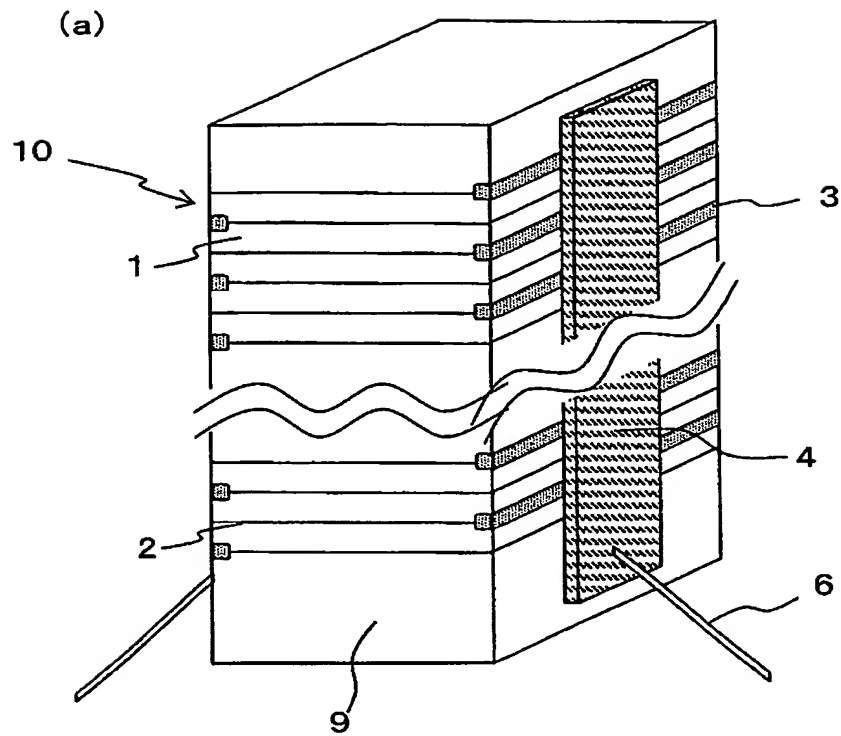
【図 6】 従来の積層型圧電アクチュエータの側面図である。

【符号の説明】**【0091】**

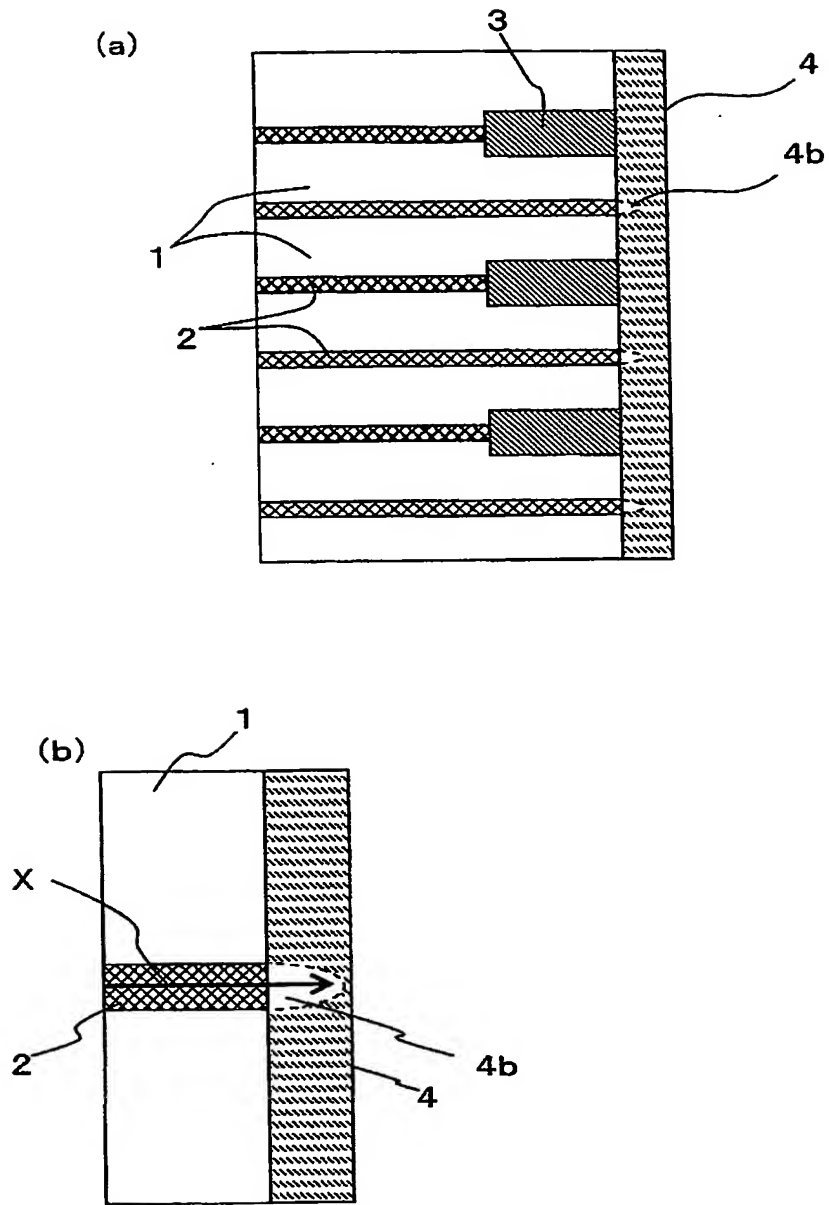
- 1 . . . 圧電体
- 2 . . . 内部電極
- 3 . . . 絶縁体
- 4 . . . 外部電極
- 4 b . . . ネック部
- 6 . . . リード線
- 1 0 . . . 積層体
- 3 1 . . . 収納容器
- 3 3 . . . 噴射孔
- 3 5 . . . バルブ
- 4 3 . . . 圧電アクチュエータ

【書類名】 図面

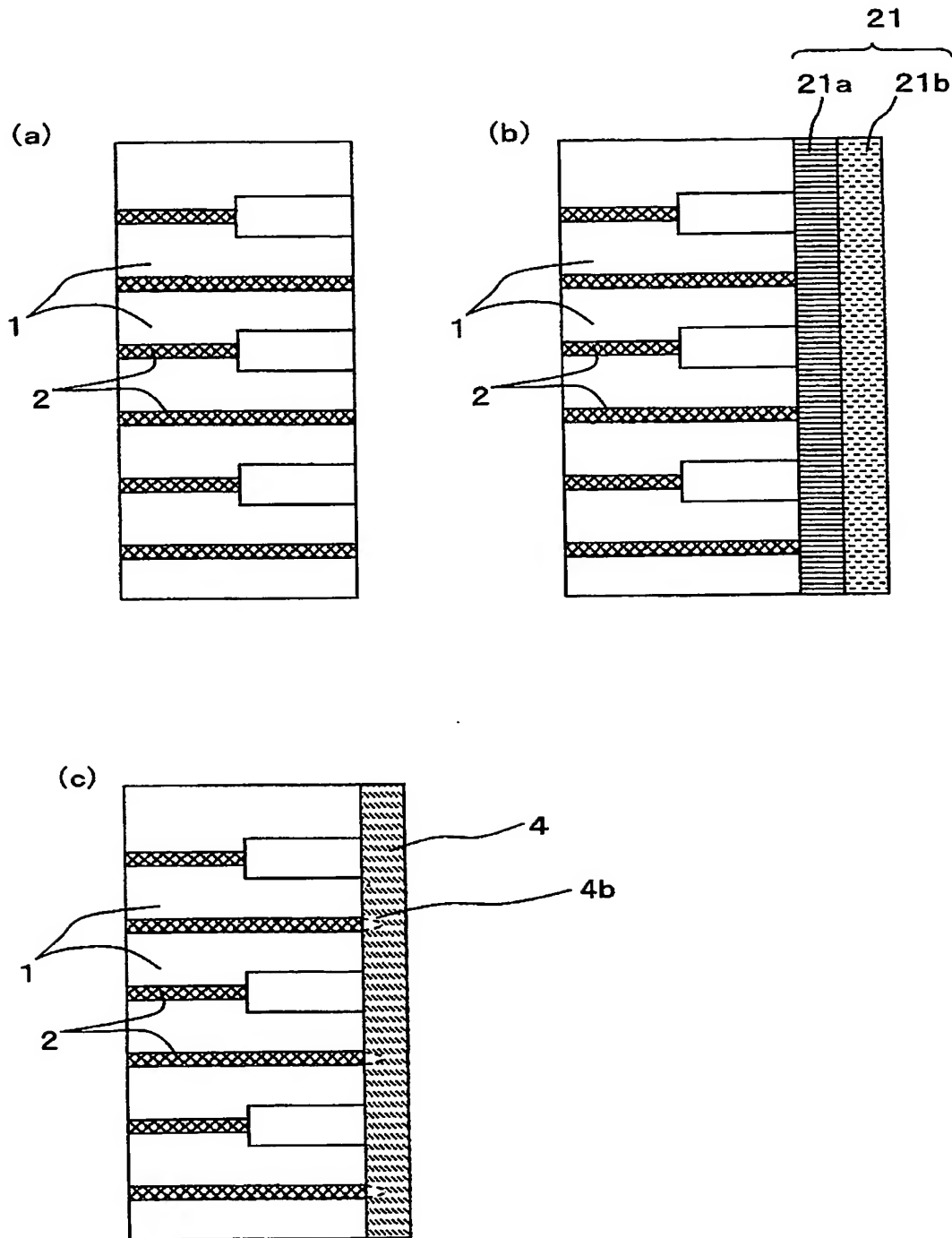
【図 1】



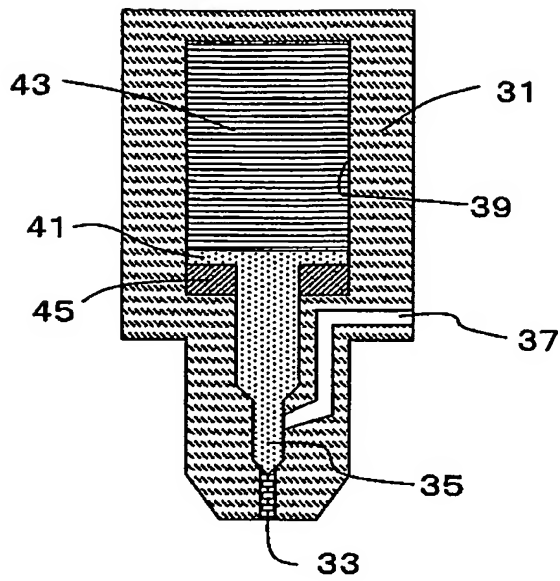
【図 2】



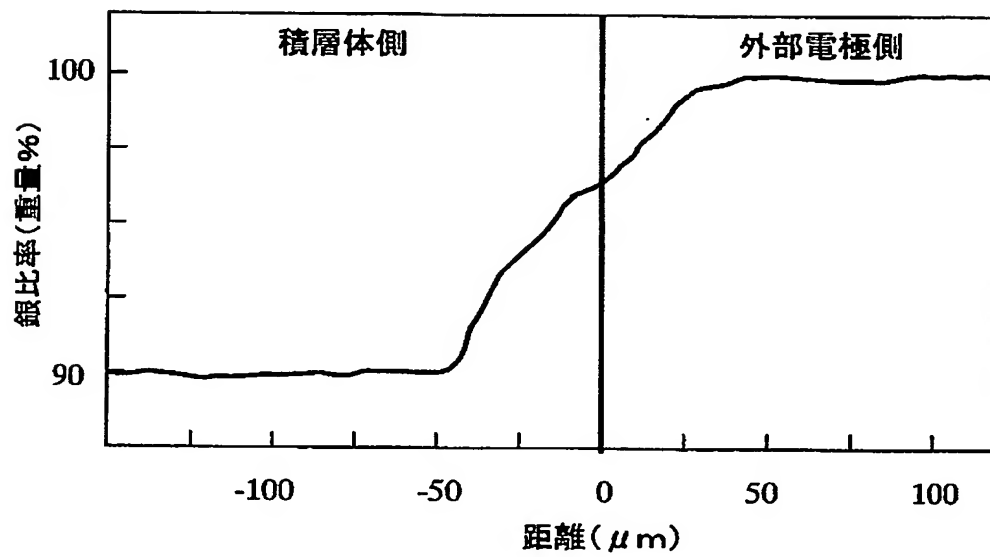
【図 3】



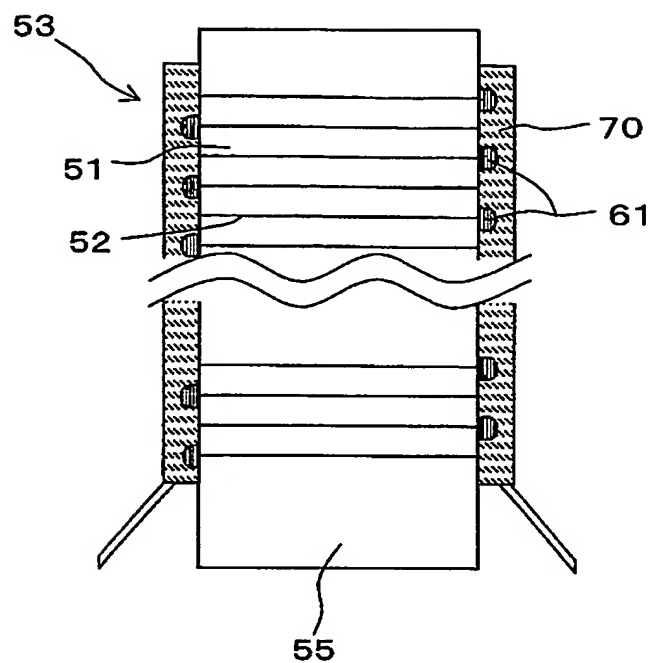
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高電界、高圧力下で長期間連続駆動させた場合でも、外部電極と内部電極とが断線することがなく、耐久性に優れた積層型圧電素子及びその製法並びに噴射装置を提供する。

【解決手段】 複数の圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体と、該積層体の側面に設けられ、前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極とを具備してなる積層型圧電素子であって、前記内部電極が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも1種含む導電材からなり、また前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、外部電極との接続部近傍の内部電極導電材の銀比率を、積層体内部の内部電極導電材の銀比率に比べ、大きくする。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 3 - 4 2 1 1 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 8 年 8 月 2 1 日
住所変更
京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
京セラ株式会社